

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭61-71804

⑮ Int.Cl.<sup>4</sup>

B 01 D 13/04

識別記号

庁内整理番号

R-8314-4D

⑯ 公開 昭和61年(1986)4月12日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑰ 発明の名称 多孔性酸化アルミニウム膜

⑱ 特 願 昭59-192712

⑲ 出 願 昭59(1984)9月17日

特許法第30条第1項適用 昭和59年4月3日 社団法人化学工学協会発行の「化学工学協会第49年会研究発表講演要旨集」に発表

⑳ 発 明 者 齊 藤 正 三 郎 仙台市松ヶ丘7の2  
㉑ 発 明 者 板 谷 謹 悟 仙台市幸町5-9-2-103  
㉒ 出 願 人 東洋曹達工業株式会社 新南陽市大字富田4560番地

## 明 細 書

## 1 発明の名称

多孔性酸化アルミニウム膜

## 2 特許請求の範囲

金属アルミニウムあるいはアルミニウム合金を陽極酸化用電解液中にて電気分解することにより金属表面に多孔性酸化アルミニウム皮膜形成させ、該多孔性皮膜以外の部分をエッチングにより除去してなる限外ろ過用多孔性酸化アルミニウム膜。

## 3 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は耐熱性と耐有機溶剤性とを有する分離膜に関するものである。液体中に溶解した高分子やコロイド状物を濃縮する手法に限外ろ過法がある。限外ろ過法は孔径数十から数百オングストロームの微細孔を持つ半透膜を用い、圧力を駆動力として液々分離をおこなう手法であり、酵素や蛋

白質の脱塩・濃縮、水中のバイロジェン除去などにその省エネルギー性および操作の簡便性の故に急激に用途が拡大しつつある。本発明は限外ろ過に用いる限外ろ過膜に関するものである。

## 〔従来技術〕

限外ろ過に使用される限外ろ過膜は、一般に合成高分子を素材としている。例えば、アクリロニトリル-塩化ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリスルホン、ポリフッ化ビニリデン等を素材とする膜が市販されている。また、天然由来高分子を素材とした、アセチルセルロース、再生セルロース膜も市販されている。これらの素材はすべて有機物であり、耐熱性および耐有機溶剤性に難があることは、従来より指摘されて来たが、これらの欠点を克服する膜は未だ登場していない。

## 〔本発明が解決しようとする問題点〕

本発明は上に述べた従来の限外ろ過膜の欠点すなわち、低耐熱性および低耐有機溶剤性を新規な膜素材を用いることにより解決するものである。

## 〔 発明の具体的な説明 〕

本発明の骨子は限外濾過膜の素材として、耐有機溶剤性および耐熱性に優れた酸化アルミニウム皮膜を用いることである。周知のごとく、酸化アルミニウムは耐 pH 性には問題を有するものの、一般に用いられる 有機溶剤に対して、まったく侵されることがなく、また耐熱性に関して

1000℃以上までは変形することがなく現在使用されている有機高分子系限外濾過膜の素材、すなわち、ポリスルホン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、アクリロニトリル-塩化ビニル共重合体等と比較して、極めて良好な素材と言うことができる。勿論有機高分子に比べれば、無機系の素材は、一般に耐熱性および耐有機溶剤性に富むのは当然である。しかしながら、無機系素材、すなわち、金属やセラミックを限外濾過に用いる膜を成型することは従来、困難とされており、したがって現状は成型の容易な有機系高分子が使用されている訳である。

本発明者達は、無機素材を用いて限外濾過膜を

原料のアルミニウム又はアルミニウム合金の形態は、板状、はく状、管状、中空糸状のいずれであっても良く、原料の形態に応じて、平膜、管状膜、中空糸膜状の多孔質皮膜を形成することができる。原料の厚みを必要以上大きくとることは、原料の節約あるいは2番目の工程である残存地金層の除去を簡便に行う上でも望ましくない。

一般には、数千Å〜数万Åの範囲の厚みの原料が望ましい。原料の金属アルミニウム又はアルミニウム合金は、陽極酸化を行う前に適当な表面処理を行い、その表面を洗浄、平滑、高純度化しておくことが望ましい。

表面処理法としては、公知の脱脂法、電解研磨法、化学研磨法、あるいはこれらを組合せて行うことができる。

金属アルミニウム又はアルミニウム合金の陽極酸化方法としては広く公知の方法を用いることができる。すなわち、原料の金属アルミニウム、又はアルミニウム合金を陽極とし、多孔性酸化アルミニウム皮膜を形成しうる電解質溶液中で電気分解

成型することに関して、鋭意研究し、金属アルミニウムが陽極酸化用電解液中にて電気分解を受ける際に金属表面に形成する酸化アルミニウム層の面に垂直な直径200オングストローム前後の微細孔が形成されることに着目し、該酸化アルミニウム層を単独に取り出すことを試み、本発明を完成するに至った。

以下、本発明の酸化アルミニウム製限外濾過膜の製造方法について述べる。

本発明多孔性酸化アルミニウム皮膜は、原料の金属アルミニウムまたはアルミニウム合金の陽極酸化工程、および陽極酸化物から、酸化されずに残った地金と、(多孔性を持たない)酸化アルミニウムバリアー層の除去工程という、二つの工程により作製することができる。

本発明において、原料の金属アルミニウムまたはアルミニウム合金としては、純アルミニウム、高純度アルミニウム及びアルミニウムとSi, Fe, Mn, Mg, Cu, Zn, Cr, Ni, Ti, Pd等の金属との合金を用いることができる。

を行う。本発明においては、原料が平板状の場合はその片面のみを、また管状の場合はその外面もしくは内面のみをそれぞれ電解質溶液に接触させ、原料の片面だけを陽極酸化することが必要である。この際、用いる陰極材料としては、例えば白金、鉄、スズ、アルミニウム、炭素、鉛等を挙げることができる。用いる電解質の種類、濃度、温度及び電解電圧、電流密度、電解時間は生成する多孔性酸化アルミニウム皮膜の細孔径、空孔率、孔形状、厚み、硬さ、強度等を決定するため、極めて重要である。

用いる電解質の種類によって、多孔性皮膜を生ずるものと無孔性絶縁皮膜を生ずるものがあるが、本発明においては前者の電解質を用いる必要がある。

代表的な電解質としては、例えば、硫酸、シュウ酸、クロム酸、リン酸、ベンゼンスルホン酸、スルファミン酸等を挙げることができる。この中で最も望ましい電解質としては、硫酸、シュウ酸、リン酸、クロム酸を挙げることができる。このよ

うな電解質中で、適切な条件下陽極酸化を行うと、原料金属表面に、規則的な多孔構造を有する酸化アルミニウム皮膜を形成させることができる。孔は一般に原料金属表面に対して、垂直方向に成長し、多孔性皮膜と原料金属の間には、非多孔性の酸化アルミニウムバリアー層が形成される。

孔径は基本的には用いる電解質の種類によって、約100 Åから数百Åにわたって変化させることができるため、分離しようとする溶液の種類に応じて、種々の孔径の膜を作りわけることができる。電解質として、硫酸、シュウ酸、クロム酸、リン酸を用いた場合、それぞれ約120 Å, 170 Å, 240 Å, 330 Åの径の孔が生成することが知られている。電解質の濃度に関しては、特にこれを限定するものではない。

得られる多孔性皮膜の空孔率および無孔性バリアー層の厚みは、基本的には電解電圧によって、調整することができる。一般に、電解電圧の増加とともにバリアー層の厚さ、および孔の間隔は増大し、皮膜の空孔率は減少する。このため、電解電

かじめ地金を除去した後、より温和な条件下、抑制したエッチング速度でバリアー層を除去することが望ましい。

未酸化のアルミニウムあるいはアルミニウム合金の除去方法としては、プラズマエッチング等の物理的方法、アルカリまたは酸等による化学的エッチング法、および電気化学的エッチング法等が挙げられる。

アルカリエッチング剤としては、水酸化ナトリウム、酸性エッチング剤としては、塩酸、硝酸、ふっ化水素酸、硫酸、クロム酸もしくはそれらの混合物等を例示することができる。

その他、公知の、ブロム・メタノール法またはヨード・メタノール法等のエッチング方法も用いることができる。

電気化学的エッチング方法で用いる電解質としては、塩酸、硫酸、水酸化ナトリウム等を例示することができる。

酸化アルミニウムのバリアー層の除去方法としては、プラズマエッチング等の物理的手法あるい

は、数Vから約200Vにわたって選択することができるが、ガスの透過速度の大きな膜を得るためには、必要以上に大きな電解電圧で行うことは不利である。以上のことから好ましい電解電圧としては数V~80Vの範囲の電圧を挙げることができる。

電解によって生成される酸化皮膜の厚みは、電流密度および電解時間に比例して増加する。

したがって、電解時間を選択することにより、所望の厚さの酸化皮膜を生成させることができる。

本発明において、陽極酸化を施した原料から多孔性皮膜のみを取り出すには、未酸化の地金と、酸化アルミニウムバリアー層をエッチング除去する必要がある。

エッチングは必ず皮膜化面側の反対側表面より行い、エッチング中皮膜がエッチング雰囲気中に暴露されないことが重要である。

未酸化の地金とバリアー層は、同一条件下連続してエッチングすることも可能である。しかし、一般にバリアー層は数百Åと非常に薄いため、あら

は化学的エッチング法が挙げられる。

エッチング剤は、酸化アルミニウムを溶解する物質であれば良いが、好ましいエッチング剤としては、硫酸、リン酸、シュウ酸、クロム酸等が挙げられる。酸化アルミニウムのバリアー層のエッチングにおいて、エッチングにより貫通した孔からエッチング剤が皮膜内に入り、膜の損傷を与えることを防ぐため、あらかじめ皮膜表面側から加圧した水もしくはバッファー溶液を供給しておくことが望ましい。

また、エッチング剤を孔内に導き、孔壁を部分的に溶解させることにより、皮膜の空孔率および孔径を増加させることも可能である。

以上のようにして作製した多孔性皮膜を用いて分離膜モジュールを組立てるには、膜の端部を密封シールすることが必要である。

本発明の膜においては、原料の金属アルミニウムあるいはアルミニウム合金の端部を、陽極酸化およびエッチングせずに、原料の状態で残すことにより、容易に膜内にシール部分を作ることができ

る。

あるいは、多孔性皮膚の端部のみに、加圧水蒸気法等公知の封孔処理を施し、シール部分を作製することもできる。

上記方法により得られた膜は、十分な液体の透過量を与え、かつ実用的な強度をもつために、膜の厚さが $1\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ 、特に $5\mu\text{m}\sim 60\mu\text{m}$ のものが好ましい。

本発明の膜は極めて耐熱性の優れた膜であるが、使用温度は $900^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましい。 $900^{\circ}\text{C}$ 以上の雰囲気下では、膜が変形されやすく、破壊が起きやすくなる。

#### 〔発明の効果〕

以上の説明からも明らかなように本発明による酸化アルミニウム限外透過膜は、耐溶剤性、耐熱性に富み、また、その孔径分布の狭さから鋭い分画性能を示す。

#### 〔実施例〕

##### 実施例 1

20重量%硫酸浴( $0^{\circ}\text{C}$ )中、20V定電圧に

##### 比較例 1

市販のポリスルホン製限外透過膜(T8-10, 分画分子量 $1\times 10^4$ , 東洋曹達製)を、実施例1で用いた限外透過器に装着し、圧力 $1\text{kg}/\text{cm}^2$ でアセトン、メタノール、ベンゼン、エタノールを透過し、膜透過流速の経時変化を見た。結果を表2に示す。

表 2

|       | 膜透過流速( $\text{cm}/\text{cm}^2\cdot\text{秒})\times 10^3$ |       |       |
|-------|---|-------|-------|
|       | 5分後   | 100分後 | 300分後 |
| アセトン  | 90  | 20    | 6     |
| メタノール | 72  | 42    | 30    |
| ベンゼン  | 65  | 5     | 2     |
| エタノール | 43  | 38    | 21    |

##### 実施例 2

実施例1で用いた膜で $190^{\circ}\text{C}$ のグリセリンを透過した。用いた装置は実施例1と同じである。膜透過流速の経時変化を表3に示す。

て厚さ $50\mu\text{m}$ まで化成した陽極酸化皮膚(膜面積 $201\text{cm}^2$ )を、背面のALは $(20\% \text{HCl} + 0.1\text{M} \text{CuCl}_2)$ 溶液で、バリアー層は20重量%硫酸でエッチングして実験に使用した。この膜の細孔径は $608\text{\AA}$ 、厚みは $65\mu\text{m}$ であった。

この膜を真ちゅうとガラスよりなる限外透過器に装着し、アセトン、メタノール、ベンゼン、エタノールをそれぞれ、圧力差 $1\text{kg}/\text{cm}^2$ で膜透過させ、透過流速の経時変化を見た。結果を表1に示す。膜が有機溶剤にまったく侵されていないことがわかる。

表 1

|       | 膜透過流速( $\text{cm}/\text{cm}^2\cdot\text{秒})\times 10^3$ |       |       |
|-------|---|-------|-------|
|       | 30分後  | 300分後 | 600分後 |
| アセトン  | 120   | 11.5  | 10.5  |
| メタノール | 6.8   | 6.8   | 6.8   |
| ベンゼン  | 7.5   | 7.1   | 7.0   |
| エタノール | 3.5   | 3.5   | 3.5   |

表 3

|       | 膜透過流速( $\text{cm}/\text{cm}^2\cdot\text{秒})\times 10^3$ |      |       |
|-------|---|------|-------|
|       | 10分後  | 30分後 | 300分後 |
| グリセリン | 8.3   | 7.7  | 7.9   |

##### 実施例 3

実施例1と同様にして製作した細孔直径約 $160\text{\AA}$ の酸化アルミニウム膜を用いて、ポリエチレングリコールの阻止実験をおこなった。単分散ポリエチレングリコールを濃度 $500\text{ppm}$ あるいは $1000\text{ppm}$ になるように蒸留水に溶解し、試料とした。攪拌型限外透過器に膜を装着し、室温で、圧力差 $2\text{kg}/\text{cm}^2$ で透過した。この時、初期膜透過流速は $2\sim 4\times 10^{-4}\text{cm}/\text{cm}^2\cdot\text{sec}$ であった。阻止液と透過液中のポリエチレングリコール濃度は、全有機炭素分析計によって求め、阻止率は次式で求めた。

$$\text{阻止率} = \left(1 - \frac{\text{透過液中のポリエチレングリコール濃度}}{\text{阻止液中のポリエチレングリコール濃度}}\right) \times 100$$

種々の分子量のポリエチレングリコールに対する  
酸化アルミニウム膜の阻止率を表4に示す。

表 4

| ポリエチレングリコール分子量    | 原液濃度 (ppm) | 阻止率(%) |
|-------------------|------------|--------|
| $2.0 \times 10^3$ | 500        | 15     |
| $4.0 \times 10^3$ | 500        | 28     |
| $7.5 \times 10^3$ | 500        | 63     |
| $1.8 \times 10^4$ | 1000       | 90     |
| $3.9 \times 10^4$ | 500        | 96     |
| $1.5 \times 10^5$ | 500        | 99     |

**PAT-NO:** JP361071804A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 61071804 A  
**TITLE:** POROUS ALUMINUM OXIDE  
MEMBRANE  
**PUBN-DATE:** April 12, 1986

**INVENTOR-INFORMATION:**

| NAME             | COUNTRY |
|------------------|---------|
| SAITO, SHOZABURO |         |
| ITAYA, KINGO     |         |

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

| NAME                 | COUNTRY |
|----------------------|---------|
| TOYO SODA MFG CO LTD | N/A     |

**APPL-NO:** JP59192712  
**APPL-DATE:** September 17, 1984

**INT-CL (IPC):** B01D013/04

**US-CL-CURRENT:** 205/330 , 210/500.25

**ABSTRACT:**

**PURPOSE:** To obtain an Al-membrane for an ultrafiltration membrane rich in solvent resistance and heat resistance and showing sharp fractional capacity, by forming an aluminum oxide layer to the surface of metal aluminum by applying electrolysis to metal aluminum in an anodic

oxidizing electrolyte.

CONSTITUTION: As aluminum being a stock material, metal aluminum or an alloy, which consists of aluminum and a metal such as Si, Fe, Mn, Mg, Cu, Zn, Cr, Ni, Ti or Pd, is used in a thickness of several thousand~several  $\mu\text{m}$ ; . This metal aluminum or alloy is used as an anode and electrolyzed in a solution of an electrolyte capable of forming a porous aluminum oxide film such as sulfuric acid, oxalic acid, phosphoric acid or chromic acid. Electrolytic voltage is several  $\sim 80\text{V}$ . Next, the non-oxidized metal and the aluminum oxide barrier layer are removed by etching according to a proper method to obtain an aluminum oxide ultrafiltration membrane with a thickness of 1~200  $\mu\text{m}$ .

COPYRIGHT: (C)1986, JPO&Japio